

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

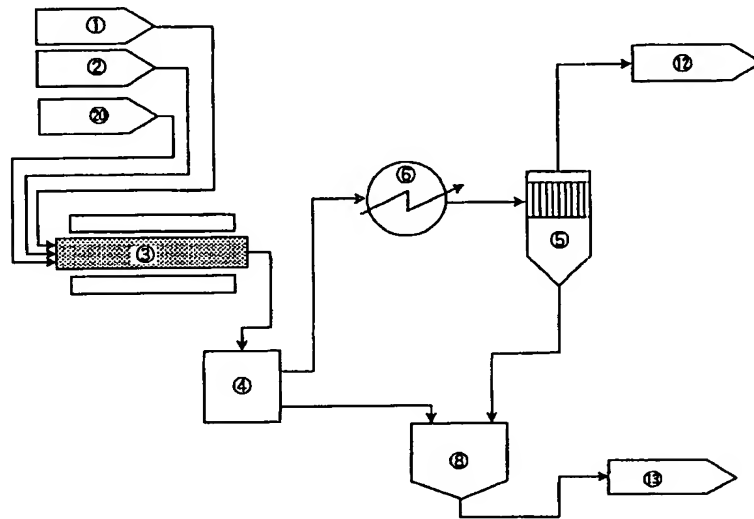
(10) 国際公開番号  
WO 2004/007820 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 9/133, C01B 31/02 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009027 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 茂夫 (MARUYAMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都文京区本郷七丁目3番1号 東京大学内 Tokyo (JP). 西村 邦夫 (NISHIMURA, Kunio) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 三井物産株式会社内 Tokyo (JP). 塚田 高行 (TSUKADA, Takayuki) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 三井物産株式会社内 Tokyo (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 16 日 (16.07.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2002-208800 2002 年 7 月 17 日 (17.07.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート (CARBON NANOTECH RESEARCH INSTITUTE INC.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 三井物産株式会社内 Tokyo (JP). (74) 代理人: 藤本 英介, 外 (FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒100-0014 東京都千代田区永田町二丁目14番2号 山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FINE CARBON FIBER

(54) 発明の名称: 微細炭素繊維の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a fine carbon fiber involving chemically pyrolyzing at least one organic compound having a VIB Group element of the Periodic Table in the molecule thereof in the presence of ultra-fine particles comprising at least one transition metal as a catalyst, wherein a gas from a reaction furnace is separated from a fine carbon fiber, the separated gas is again subjected to the recovery of the fine carbon fiber, a part or the whole of the resultant gas is cooled to remove condensing components present in the reaction gas, and then, the gas freed of condensing components is recycled to the reaction furnace, and the condensing components are freed of water and the like and the resultant unreacted raw material organic compound is recycled to the reaction furnace.

(57) 要約: 少なくとも1種以上の遷移金属からなる超微粒子を触媒として、少なくとも1種の分子中に周期律表第VIB族元素を含有する有機化合物を化学熱分解する微細炭素繊維の製造方法で、反応炉から出たガスから微細炭素繊維を分離した該ガスを冷却し、更に微

[続葉有]

WO 2004/007820 A1



(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 微細炭素繊維の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、気相法炭素繊維やカーボンナノチューブ等の微細炭素繊維の製造方法に係り、特に、微細炭素繊維を低コストで連続的に安定して製造する技術に関するものである。

## 10 背景技術

微細炭素繊維の中で最も注目されているのは、カーボンナノチューブある。カーボンナノチューブは、古くから研究されてきた気相法炭素繊維（VGCF）の一種で、繊維の太さによって種々の呼称がある。一般的に繊維径が $1\mu\text{m}$ 以上のものを気相法炭素繊維（VGCF）、繊維径 $50\text{nm}$ 以下のものをカーボンナノチューブ（CNT）、そして、両者の中間にある $50\text{nm}$ より繊維径が大きく、 $1\mu\text{m}$ より細いものをカーボンナノファイバ（CNF）と呼ばれる。

15

これらの微細炭素材料の結晶構造は多様な形態をとり、カーボンで構成されるグラフェンシート1層が円筒状に丸まった形状のシングルカーボンナノチューブ（SWNT）や、幾層ものグラフェンシートが積層し、同心円状の積層構造（又は、年輪状の構造）を有するものを多層カーボンナノチューブ（MWNT）、さらには、前記両者の中間的な結晶構造、すなわち結晶面がその中心軸に対して一定の角度を成して広がりを持つコーン状の結晶構造を有するナノコーンなどがある。

20

また、チューブ状以外の形状の微細炭素材料としては、グラフェンシートが繊維方向に対して直交するように積層された構造のリボン状微細炭素材料や、結晶性を示さないアモルファス構造のコイル状微細炭素材料などが挙げられる。

25

これらのVGCF、CNF、CNTは、いずれも微細炭素繊維であることから、その生成は炭化水素、COなどを遷移金属等の触媒を用いる化学熱分解法により、気相から炭素を結晶化させるものが従来一般的である。

本分野の研究の端緒は、1970年代の気相法炭素繊維の研究である。初期のVGCFの開発は繊維径も太く、その製造は触媒を基板上に置いたり、また担体に担持して反応させる固定層法（Catalytic Chemical Vapor Deposition: CCVD法）が中心であった。ところが、比較的繊維径の太いVGCFの作製を目的とした初期の固定層法では、繊維の成長速度が遅く、また反応収率が低いこともあって、工業的に実用化し難いものであった。しかしながら、径50 nm以下の極めて細い繊維の生成ができる点に着目して、1990年代になって米国ハイペリオンカタリストインターナショナル社で工業化された。

一方、1980年代に入り、担体を使用せず、触媒を流動させて反応させるCVD（Chemical Vapor Deposition）法が開発され、収率が著しく向上し、1990年代になって径100 nmレベルのCNFの工業化に成功した（昭和電工、日機装）。

最も繊維径の細いカーボンナノチューブも、アーク法で比較的容易に生成できることが報告（Nature, 1991（354）, 56～58）されて以来、より細い繊維径の炭素繊維を開発しようとする動きが活発なものとなった。そして、50 nm以下、特に10 nm以下の細い繊維径の単層カーボンナノチューブや、多層カーボンナノチューブの製造方法の開発は、アーク法やレーザ法のように極めて高温で炭素を蒸発させて製造する方法と、従来のセラミック担体に触媒を担持させた固定層上にカーボンナノチューブを形成するCCVD法とが中心として行われるようになった。

ところで、カーボンナノチューブは画像表示装置や半導体製造装置に用いられる電子線源や複合材のフィラー材として用いることができるが、その場合、良好

な結晶性を有し、真直であること、また繊維径が細く、かつ均一であることが好ましい。カーボンナノチューブが真直でなく、カールしている場合には、この炭素繊維どうしが絡みやすくなり、ブロック状になりやすくなる。ブロック状になると、粉碎しにくく、使用時に炭素繊維を配列させ難くなる。また、フィラー材として樹脂等に添加する場合にも、均一に分散し難くなるので、所望の特性の複合材を得にくくなる。

上記のような特性を備えたカーボンナノチューブを製造するために、アーク法やレーザ法、あるいはCVD法を適用する場合には、以下のような問題点があった。

まず、アーク法やレーザ法については、第1に製造装置を大規模化し難いために生産性が低く、また製造工程の連続化も困難である。第2に、現状のアーク法では、非繊維性のカーボンが同時に生成し易いために、生成効率が低く、さらにはカーボンナノチューブと非繊維性のカーボンとの分離回収も困難である。従って、アーク法やレーザ法を用いて工業製品に適した高品質のカーボンナノチューブを生産することは難しい。

一方、CVD法は、大量生産の方法としては最も好ましい方法であるが、CVD法による製造では繊維径を細くするのが困難であり、また繊維径が不揃いになりやすい。さらに、製造条件により繊維径を細くすることができても、カールしたカーボンナノチューブが生成され易いという問題があった。

そこで、触媒を担持させた固定層を用いて細い繊維径のカーボンナノチューブを製造するCCVD法が注目されている。このCCVD法によるカーボンナノチューブの製造は、前記VGCFの開発初期に検討されてきたCCVD法とほぼ同等であるが、担体としてゼオライトなどの細かい孔（ポア）を有する多孔質のものを用いる点で異なっている。このような特殊な担体を用いることで、このポアを利用して微細な触媒粒子を作製することができ、極めて細かいカーボンナノチューブを製造できるようになった。（Kingsuk Mukhopadhy a

y, Akira Koshino, Toshiki Sugai, Nobuo Tanaka, Hisanori Shinohara, Zoltan Konya, B. Nagy; Chemical Physics Letters 303 (1997) 117)

5 図5は、従来のバッチ式のCCVD法による微細炭素繊維を製造するための製造プロセスの模式構成図である。この図に示す製造装置200は、横向きに配置された円筒状の反応炉201と、この反応炉201を外側から加熱するために反応炉201の外周を取り囲んで配設されたヒータ202と、反応炉201の図示右端部側に接続された原料ガス供給部203及びキャリアガス供給部204、反応  
10 炉201の図示左端部側に接続された担持触媒供給部205とを備えている。また、この担持触媒供給部205から反応炉に導入され、反応に供された担持触媒をこの担持触媒上に生成された微細炭素繊維とともに回収するための第1炭素繊維回収部206が反応炉201の右端部側に接続されており、反応炉201から反応後ガスを導出し、この反応後ガスを微細炭素繊維と排ガスに分離するための  
15 バグフィルタ208が、反応炉201の左端部側に接続されている。

バグフィルタ208には、ガス排出部208aと、固体排出部208bとが設けられている。そして、前記ガス排出部208aに排ガス処理装置210が接続され、前記固体排出部208bに第2炭素繊維回収部209が接続されており、それぞれバグフィルタ208により分離された排ガスが排ガス処理装置210へ  
20 排出され、固体である微細炭素繊維が第2炭素繊維回収部209へ回収されるようになっている。

図5に示す微細炭素繊維の製造装置においては、触媒を担持したゼオライトなどの担持触媒を担持触媒供給部205から、原料ガスとキャリアガスが投入された反応炉201へ導入し、化学熱分解反応によりこの担持触媒上に微細炭素繊維  
25 を成長させるようになっている。そして、表面に微細炭素繊維を保持している担持触媒を、第1炭素繊維回収部206へ回収するようになっている。また、反応

に供された後の反応後ガスは、反応炉 201 からバグフィルタ 208 へ排出され、このバグフィルタ 208 により微細炭素繊維と、排ガスとに分離される。そして、バグフィルタ 208 により分離された微細炭素繊維は炭素繊維回収部 209 へ回収され、排ガスは排ガス処理装置 210 へと送られる。このようにして、図 5 に示す製造装置を用いた C C V D 法により微細炭素繊維を製造することができる。

ところで、上記の C C V D や C V D 法により気相法炭素繊維やカーボンナノチューブを製造する際には、大量のキャリアガス（水素や不活性ガスなど）を反応炉に投入する必要があることから、製造コストが高くなる大きな要因となっている。

また、上記の C C V D 法や C V D 法による製造では、反応に供された後のガス中に未反応の原料ガスや、副生成物の低沸成分や高沸成分が含まれているので、環境汚染を防止するためには、そのままでは外部に放出することができない。従って、このガスを外部に放出するためには、例えば、燃焼処理や吸着処理等の排ガス処理が必要となる。C C V D 法や C V D 法による製造では、上記のように大量のキャリアガスが使用されるので、排ガス自体の量が多くなり、排ガス処理のコストが増加する。

さらに、炭素繊維を生成する反応を促進する目的で、硫化水素やチオフェンなどの硫化物が添加されることもある。この場合には、硫黄化合物が反応後の排ガスに含まれるため、これも取り除く必要があるが、上記のように排ガス量自体が多いために、処理コストが極めて大きくなる。

以上のように、C C V D 法や C V D 法においては、そのガス使用量と、排ガス量の多さから、製造コストが高くならざるを得ず、微細炭素繊維を量産する際の大きな問題となっていた。

本発明は、任意の繊維径、特に細い繊維径を有する気相法炭素繊維やカーボンナノチューブなどの微細炭素繊維を、安定にしかも低コストで、連続的に製造す

ることができる微細炭素繊維の製造方法の提供を目的とする。

#### 発明の開示

本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、遷移金属からなる超微粒子を触媒として用いて、COや有機化合物の化学熱分解法（CVD法及びCCVD法）によって微細炭素繊維を製造する方法において、原料として、分子中に元素の周期律表の第VIB族元素を含有する有機化合物を少なくとも1種使用することで高品質で、繊維径の極めて細い微細炭素繊維ができ、また、このような有機化合物を原料とすると、反応後ガスから反応副生物や未分解原料を容易に分離、回収でき、反応後ガスを反応炉にリサイクルすることによりキャリアガス及び排ガスの量を低減することができることを見出した。

本発明の微細炭素繊維の製造方法は、反応炉へ有機化合物からなる原料ガスと、水素及び／又は不活性ガスからなるキャリアガスと、少なくとも1種の遷移金属を含む超微粒子の触媒を導入し、前記反応炉内で化学熱分解反応によって微細炭素繊維を生成する微細炭素繊維の製造であって、原料有機化合物として分子中に元素の周期律表第VIB族元素を含む有機化合物を用い、 $2 \times 10^5$  Pa以下の圧力で反応を行う。微細炭素繊維の生成に使用された反応後ガスから微細炭素繊維を回収した後、さらに反応後ガスを冷却し、別のより分離能力の高い分離回収装置で微細炭素繊維を回収する。その後、該反応後ガス、好ましくは反応後ガスから副生成物や未分解ガスを除いたガスの少なくとも一部を、前記反応炉に接続されたりサイクル手段により反応炉へ再導入して使用する。

反応炉中で生成されるのは、微細炭素繊維のみならず、分解反応による低沸点成分や高沸点成分、水素ガスなどが副生成物として生成し、反応炉を出るガスに未分解の原料ガス、キャリアガスと共に含まれている。そして、これらの副生成物が製造装置の内面に付着すると、製造装置を構成する配管、機器を閉塞する恐れがある。



本発明では、原料として分子中に周期律表第 VIB 族元素を含む有機化合物を使用する。第 VIB 族元素としては、酸素、硫黄が好ましく、特に酸素が好ましい。例えば、酸素を含む化合物を使用した場合、副生成物として水、CO、CO<sub>2</sub>、水素などが発生する。

- 5       本発明で使用する分子中に第 VIB 族元素を含む有機化合物としては、酸素を含む化合物にはアルコール類、ケトン類、フェノール類、エーテル類、アルデヒド類、有機酸類及びエステル類が挙げられる。

具体的には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、シクロヘキサノール、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、  
10       フェノール、クレゾール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル等が挙げられる。

また、硫黄化合物としては、チオール、チオエーテル、チオフェン類が挙げられ、特にチオフェンが好ましく使用できる。

- 15       これらの原料有機化合物は、ガス状でも液体、溶液あるいは固体を噴霧することによって反応炉に供給することができる。

これらの化合物は 1 種又は 2 種以上混合して使用することができる。

本発明の微細炭素繊維の製造は、CVD 法、CCVD 法により微細炭素繊維を製造するものであって、触媒としては遷移金属からなる超微粒子を用いる。

- 20       遷移金属としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、イットリウム、チタン、バナジウム、マンガン、クロム、銅、ニオブ、モリブデン、パラジウム、タングステン、白金等が挙げられ、単体の金属のほか、これらの化合物も触媒として用いることができる。さらに、これらは単独でも、これらから選ばれた 2 種以上を組み合わせる。組合せによっては、より大きな触媒効果が得られる。  
25       る。

化合物の形態としては、有機化合物、無機化合物、あるいはこれらを組み合わ

せたものを使用することができる。例えば、有機化合物としては、フェロセン、ニッケルセン、コバルトセン等を用いることができる。また、無機化合物としては、酸化物、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等のいずれの形態であってもよい。

さらに繊維化の効率を上げるために、原料及び触媒を反応炉に投入する際に、  
5 硫黄、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、チオフェン等の硫黄化合物を添加してもよい。このような化合物を使用する時は、原料有機化合物が分子中に第 VI B 族元素を含まない炭化水素のような有機化合物でも同様な効果が得られる。

触媒は、上記金属または化合物微粒子そのままでよいが（CVD法）、上記の金属又は化合物を微粒子の無機担体に担持させてもよい（CCVD法）。無機  
10 担体としては、例えばアルミナ、ゼオライト、炭素、マグネシアおよびカルシア等が使用できる。

触媒の導入方法としては、単独でガス化する方法、炭素原料と混合してからガス化する方法、キャリアガスで希釈する方法及び炭素原料に溶解して液状で投入する方法等、いずれの方法でもよい。

15 本発明では、遷移金属からなる触媒を用い、第 VI B 族元素を分子中に含有する有機化合物を原料とすることで結晶性を持たない炭素と VI B 族元素とが反応に与かり、純度の高い、しかも繊維径が 10 nm 以下という極めて細い軸性キラル構造をもつ単層及び多層カーボンナノチューブを得ることができるのである。

本発明の微細炭素繊維の製造方法によれば、微細炭素繊維の生成に用いた反応  
20 後ガスをリサイクル手段により反応炉へ再度導入することで、従来排ガスとして全て外部へ排出されていた反応後ガスを有効に利用することができる。これによりキャリアガスの使用量を低減できるとともに、排ガス量も低減できるので、キャリアガスのコストと、排ガス処理のコストのいずれも低減することができる。従って、従来に比して微細炭素繊維の製造に係るコストを低減することが可能である。特に、10 nm 以下というような細い繊維径のカーボンナノチューブを製造するには、反応炉中の原料ガスの濃度を薄く保つ必要がある。すな  
25

わち、キャリアガスの量を多くして原料の濃度を薄くする。その点において、反応後ガスをリサイクルすることは有効である。

本発明の微細炭素繊維の製造は、第 VIB 族元素含有有機化合物を原料とし、遷移金属からなる超微粒子を触媒として用い、化学熱分解法によって微細炭素繊維を製造する方法であって、内部で化学熱分解反応を進行させて微細炭素繊維を生成するための反応炉と、該反応炉内へ原料ガスを供給するための原料ガス供給部と、反応炉内へキャリアガスを供給するためのキャリアガス供給部と、反応炉内部で生成された微細炭素繊維を反応後ガスから分離、回収するための炭素繊維分離装置と、反応後ガスを冷却し、再度反応炉に導入するためのリサイクル手段と、好ましくは該反応後ガス中の凝縮成分を凝縮分離する装置とを備えたプロセスにより行われる。

本発明の微細炭素繊維の製造においては、前記分離装置と、炭素繊維回収装置が接続されており、分離装置により反応後ガスから分離された微細炭素繊維を、微細炭素繊維回収装置へ回収するとともに、該分離装置を出たあとの反応後ガスを冷却した後、冷却ガスを別の分離装置に通して、さらに微細炭素繊維を回収する。微細炭素繊維回収装置を出たガスは、そのまま排ガス処理後排出することもできるが、本発明の方法では微細炭素繊維を回収した後のガスを前記リサイクル手段により反応炉へリサイクルする。その際、該ガスをさらに冷却してガス中にある反応によって生成した水などの凝縮成分や未反応原料などを凝縮させた後、それを分離し、反応炉へ導入する。一方、分離した凝縮物は排液処理したあと排出する。また、凝縮物から未反応原料を分離し、原料としてリサイクルすることもできる。

さらに、分離回収装置から得た製品となる微細炭素繊維にも未反応原料化合物、生成した水、高沸点の副生物などが付着していることもあるので、製品を一旦加熱してこれらを気化させ、より高純度の製品とし、気化成分から原料化合物を分離し、原料としてリサイクルすることもできる。

上記凝縮物や気化成分から原料化合物を分離するには、蒸留、吸着及び膜分離の1つ又は2つ以上を組み合わせた方法によることができる。

このような構成とするならば、反応後ガスから微細炭素繊維を分離した後、冷却した反応後ガスからも微細炭素繊維を回収することで、原料の投入量に対する微細炭素繊維の回収率をあげることができ、回収率の低下による製造コストの増加を防ぐことができる。

化学熱分解反応により生成される微細炭素繊維は、極めて嵩密度が小さく、軽いために、その全量または触媒から剥離したものが反応炉内に浮遊している。従って、反応炉から導出された反応後ガスにはこれらの微細炭素繊維や反応副生成物が同伴してくる。そして、リサイクル使用されるガスに微細炭素繊維が混入したまま、反応炉に再導入されて反応に供されると、この微細炭素繊維上にさらに炭素が成長し、繊維径が粗大になり（繊維径の幅が広くなり）所望の繊維径が得られなくなる惧れがある。そこで、本発明では前記分離手段を設けることで、反応後ガス中の微細炭素繊維を取り除き、ガス成分のみが反応炉に再導入されるようにし、繊維径が太くなるのを防ぐようにしている。これによって、所望の繊維径の微細炭素繊維を安定して製造することができる。

また、反応後ガスに含まれる微細炭素繊維などの固体や高沸点の反応副生成物が、反応炉やリサイクル手段の内部を循環されると、これらを接続している管の内部に付着して管を閉塞するおそれがあるが、上記構成によれば、微細炭素繊維などの固体や凝縮物は分離装置により分離され、反応炉に再導入されるガスには固体や凝縮物が含まれない状態となるので、このような不具合を未然に防止することができ、安定した製造が可能となる。

本発明の微細炭素繊維の製造方法では、分離手段として、気体から固体を効率よく分離する機能を有するフィルタやサイクロン、あるいはこれらを組み合わせたものが好適に用いられる。これらのフィルタやサイクロンの選択は、ガスの量や温度などに応じて適宜最適なものを選択すればよい。

例えば、反応後ガスの量が多い場合には、分離手段に回収される微細炭素繊維の量も多くなるので、1箇所のフィルタに対する負荷が大きくなるようにする必要はある。この場合には、目の大きいフィルタと、目の細かいバグフィルタとの組み合わせや、サイクロンとバグフィルタの組み合わせとすればよい。

5       また、反応炉から出たガスは、反応炉の温度にもよるが、概ね600℃以上の高温となっている。バグフィルタを用いる場合には、このような高温のガスを通過させることはできないので、反応後ガスの温度を下げた後に前記バグフィルタによる分離を行うのが好ましい。具体的には、反応炉または炭素繊維回収部から分離装置に到るまでの経路中に、水冷ジャケットなどの冷却手段を付設して反応  
10       後ガスを冷却する。そして、この冷却により40℃以上、150℃以下（好ましくは100℃以下）に冷却した後、バグフィルタによる分離を行えばよい。場合によっては、反応後ガス中に冷却されにくい固体生成物が混入している場合があるのでフィルタには、可能な限り高温に耐えるバグを用いるのがよい。

15       本発明の微細炭素繊維の製造方法において、微細炭素繊維を分離後のガスをさらに冷却して、未反応の原料有機化合物や生成した水などの凝縮物を回収し、これを分離するための分離装置は蒸留、吸着及び膜分離の少なくとも1つ以上の方法を組み合わせた装置によることができる。

次に、本発明の微細炭素繊維の製造方法において、反応後ガスをリサイクルする場合、反応炉に再導入されるガスの温度を40℃以上とすることが好ましい。

20       反応炉中で生成されるのは微細炭素繊維のみとは限らず、反応炉から排出される反応後ガスには、未反応の hidrocarbon や、低沸点成分や高沸点成分の有機化合物が副生成物として含まれている。これらの有機化合物が、製造装置の内面に付着すると、製造装置を構成する配管を閉塞するおそれがある。安全に製造を行うためには、これらの配管の閉塞を防止する対策が必要である。本発明者は  
25       、そのための製造条件について種々検討を重ねた結果、少なくとも前記リサイクル手段を通過して反応炉へ再導入されるガスの温度を40℃以上とすれば、この

ような有機化合物の析出をほぼ完全に防止することができ、結果として配管の閉塞を防止することができることを知見した。すなわち、製造装置全体で最もガスの温度が低温になるリサイクル手段を通過する際のガスの温度を40℃以上とすることにより、装置内の原料ガスや反応後ガス、あるいはリサイクルされるガスから有機化合物が析出しないようにすることができる。従って、ガスの温度が最も低温となる位置で、ガスの温度が40℃未満となるような場合、必要に応じて被覆などの手段により保温または加熱し、40℃以上となるようにする。

また、前記リサイクル手段の内部を通過して前記反応炉に再導入されるガスの温度は60℃以上とすることがより好ましい。すなわち、前記ガスの温度を60℃以上とするならば、より効果的にガスからの有機化合物の析出を抑えることができるので、さらに安定した製造が可能である。

前記反応ガスを反応炉に再導入する位置は、直接反応炉に戻してもよいし、原料ガス及び／又はキャリアガスと混合した後に反応炉に再導入してもよい。後者の場合、例えば液体原料をガス化して使用する場合には、原料ガスや混合された反応後ガスが液化しないように、予め反応後ガスを所定の温度に昇温しておくことが好ましい。

次に、本発明の微細炭素繊維の製造方法においては、前記反応後ガスの20%以上をリサイクル手段により反応炉へ再導入して使用することが好ましい。このような構成とすることで、キャリアガスの使用量の低減と、排ガス量の低減による顕著なコスト削減効果を得ることができる。さらに望ましくは、50%以上とするのがよいが、原料ガスに有機化合物を用いると、化学熱分解反応により水素が発生するので、キャリアガスとして導入した水素よりも反応炉を出るガスの水素量が増えることになる。従って、ガス発生によって増加する分を排出する必要がある。すなわち、リサイクル使用するために反応炉に再導入されるガス量は、最大でも導入される反応炉内のキャリアガスと同量までとなる。

本発明の微細炭素繊維の製造方法においては、前記リサイクル手段の内部を大

気圧に対して正圧とすることが好ましい。

本発明の微細炭素繊維の製造方法において、反応後ガスを循環させて再利用する場合、この反応後ガスは必ず水素ガスや原料有機化合物を含有する。この水素ガスや有機化合物に酸素が混入すると火災や大きな爆発を起こすおそれがある。

5 これを防ぐためには、配管を含め装置の系内を負圧にせず、正圧に保つことが必要である。特に、装置内にガスを循環させるためのガス循環手段の吸引側が最も負圧になりやすいので、この部分が負圧にならないように対策することが好ましい。

10 負圧を防止する対策としては、具体的には、以下のようなものを挙げることができる。

①前記ガス循環手段の吸引側の配管径を可能な限り大きくする。

②前記ガス循環手段の吸引側の圧力をモニタしながら運転する。

③圧力が負圧となった場合に装置を停止できるように制御する。

15 ④圧力が負圧となった場合に、装置内に保安ガス（例えば $N_2$ やAr等の不活性ガス）を導入できるようにする。

⑤ガス循環手段の前後に、圧力を調整するための循環系を付加して構成する。

20 本発明の微細炭素繊維の製造では、原料ガス供給源から供給された原料ガスと、キャリアガス供給源から供給されたキャリアガスとを別々又は混合して反応ガスを生成するとともに、該反応ガスを反応炉へ供給してもよい。後者の場合、原料ガスとキャリアガスとを混合して反応ガスを生成しておき、この反応ガスを反応炉へ導入するようにしたものである。

また、反応後ガスをリサイクルする場合、リサイクルガスはキャリアガスと混合して反応炉に導入することが好ましい。

25 このような構成とすることにより、例えば原料ガスに液化し易い有機化合物を用いる場合に、該原料ガスの液化を防止することができるので、配管の閉塞や原料濃度の不具合を防止することができる。従って、装置を安定に稼動することが

でき、これにより、製造される微細炭素繊維の均一性も高めることができる。

また、新たに投入するキャリアガスの量を低減することができるとともに、排ガス量も低減されるので、キャリアガスの原料コストと、排ガスの処理コストの両方を低減することが可能である。従って、本発明の微細炭素繊維の製造装置によれば、CVD法及びCCVD法による微細炭素繊維の製造を、容易かつ低コストで行うことができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、参考例の実施形態の製造プロセスを模式的に示す構成図である。

図2は、第一の実施形態の製造プロセスを模式的に示す構成図である。

図3は、第二の実施形態の製造プロセスを模式的に示す構成図である。

図4は、第三の実施形態の製造プロセスを模式的に示す構成図である。

図5は、従来のバッチ式のCCVD法による製造プロセスを模式的に示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

##### 参考例の実施形態

図1は、本発明の基準となる参考例の実施形態である微細炭素繊維の製造プロセスを模式的に示す構成図である。この図に示す本発明の製造プロセスは、CCVD法により微細炭素繊維を製造するための製造プロセスであり、円筒状の反応炉3、反応炉の入口側端部に接続された原料ガス供給部2、キャリアガス供給部1及び触媒投入機20と、反応炉3の出口側端部に接続された微細炭素繊維分離回収装置4、微細炭素繊維分離回収装置4の下部に接続された微細炭素繊維回収タンク8、同上部に接続された反応後ガス冷却装置6、冷却ガスから微細炭素繊維をさらに分離するための第2の微細炭素繊維分離回収装置5及び排ガス処理装



置 1 2 で構成されている。

図 1 に示す製造プロセスにより微細炭素繊維を製造するには、まず反応炉 3 に  
備えられたヒータにより反応炉 3 を 6 0 0 ℃以上 1 2 5 0 ℃以下に加熱、保持す  
る。尚、上記反応炉の温度は製造条件の一例を示すもので、実際には、原料とし  
て使用される炭素源（含酸素有機化合物など）の種類、触媒の種類、キャリアガ  
スの種類等の組合せにより最適な条件に設定する。

次に、微細炭素繊維の炭素源として、分子中に第 VIB 族元素を含む有機化合  
物からなる原料ガスを原料供給部 2 から反応炉 3 内へ導入し、水素やメタンまた  
は不活性ガス等からなるキャリアガスをキャリアガス供給部 1 から反応炉 3 へ導  
入する。また、これらのガスとともに、反応炉 3 で炭素を繊維化する反応を起さ  
せるための触媒を反応炉 3 内へ導入する。すると、反応炉 3 内で原料ガスが熱に  
より分解されるとともに、触媒の作用により、微細炭素繊維が生成される。

次いで、この生成された微細炭素繊維は、反応炉内のガスとともに微細炭素繊維  
分離回収装置 4 へ送られる。そして、この微細炭素繊維分離回収装置 4 により  
反応後ガスより微細炭素繊維が分離され、微細炭素繊維タンク 8 へ送られる。微  
細炭素繊維分離回収装置 4 を出たガスは、冷却装置 6 で 4 0 ℃以上、1 5 0 ℃以  
下に冷却され、第 2 の微細炭素分離回収装置 5 に入る。ここで、バグフィルタの  
ような低温ガスに使用できる分離装置により、さらに微細炭素繊維が回収され、  
回収タンク 8 に貯えられる。一方、第 2 の微細炭素繊維分離回収装置 5 を出たガ  
スは、排ガス処理装置で処理された後、系外へ排出する。

#### 第一の実施形態

次に、本発明の第一の実施形態を図 2 を参照して説明する。

尚、図 2 に示す構成要素のうち、図 1 に示す構成要素と同一の要素には同一の  
符号を付し、その詳細な説明は省略する（以下の実施形態も同様）。

図 2 は、本発明の第一の実施形態である微細炭素繊維の製造プロセスを模式的

に示す構成図である。この図に示す本発明の製造プロセスは、CCVD法により微細炭素繊維を製造するための製造プロセスであり、リサイクル装置を備えたプロセスである。すなわち、前記参考例の実施形態において、第2の微細炭素繊維分離回収装置5を出たガスを、排ガス処理装置で処理した後、系外へ排出していたのに対して、ガス循環プロア9によってその一部を反応炉に循環するプロセスである。このプロセスでは、循環するガスと排出するガスを自在に制御することができ、従って反応系におけるガス循環量を容易に制御できる。

これによって、補給するキャリアガス量、それに伴う排ガス量を削減することができる。さらに未反応の原料ガス、含VI族元素化合物、副生成物を反応系に戻すことができるので、収量を増大できる。

また、微細炭素繊維の分離が分離装置4、5により二段で行われているので、循環ガス中には微細炭素繊維が混入することがなく、繊維上にさらに炭素が成長して繊維が太くなるのを防ぐことができる。

## 第二の実施形態

図3は、本発明の第二の実施形態である微細炭素繊維の製造プロセスを模式的に示す構成図である。この図に示す本発明の製造プロセスは、前記第一の実施形態において、第2の微細炭素繊維分離回収装置5を出たガスの一部をガス循環プロア9によって反応炉に循環するに前に、冷却装置6とは別の冷却装置7によってガスの温度をさらに下げ、ガス中に含まれる水のような反応副生成物や未分解の原料有機物などを凝縮させてガスから分離除去して、ガスを循環するプロセスである。分離された凝縮物は凝縮物タンク10を経て、水分分離器11に送り、水などの凝縮物と有機物ガスを回収し、このガスも反応炉3に循環する。水分分離器11に溜まった凝縮物は、排水処理装置15で処理された後系外に排出される。

このプロセスでは、循環ガスに水や沸点の比較的高い有機物化合物が含まれない

ので、水分濃度が低く抑えられ、したがって水分の凝縮を抑えることが可能となり、配管などの詰まりが防止される。

### 第三の実施形態

5 図4は、本発明の第三の実施形態である微細炭素繊維の製造プロセスを模式的に示す構成図である。この図に示す本発明の製造プロセスは、前記第二の実施形態が、第2の微細炭素繊維分離回収装置5を出たガスのうち、循環ブロー9によって反応炉に循環するガスを冷却装置7によって冷却し、ガスの温度をさらに下げ、ガス中に含まれる水のような反応副生成物や未分解の原料有機物など凝縮させてガスから分離除去して循環するプロセスであるのに対して、前記第2の微細炭素繊維分離回収装置5を出たガスを全量冷却装置7で冷却して、該ガス中の凝縮物を分離するプロセスである。凝縮物を分離したガスは、一部がブロー9により反応炉に循環され、残りのガスは排ガス処理装置12に送られ、処理後、系外に排出される。一方、分離された凝縮物は凝縮物タンク10を経て、水分分離器11に送られ、水などの凝縮物と有機物を回収し、このガスも反応炉3に循環される。気液分離器11に溜まった凝縮物は、排水処理装置15で処理された後系外に排出される。

このプロセスでは、有効な有機物が全量リサイクルされるだけでなく、循環ガスに水や沸点の比較的高い有機物化合物が含まれないので、系内の水分濃度が低く抑えられ、従って、水分の凝縮が抑えられて配管などの詰まりが防止される。また、排ガス処理装置に凝縮する成分が含まれないので、その負荷が軽減される。

### 実施例

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

### 参考例

図1に示すプロセスで実施した。使用した反応炉は、内径200φのSiC製の反応管を外部から加熱する構造で、反応管を一定速度で回転できるロータリー型の反応炉である。原料の炭素源にはエチルアルコールを用い、7.4NL/minの流量で連続的に投入した。キャリアガスにはアルゴンガスを用い、その流量は5NL/minとした。触媒はモリブデン、コバルトの2成分系を用い、常法に従って、平均粒径0.1μm以下の酸化マグネシウムに担持させた後、不活性ガス中で賦括したものを15g/minの速度で投入した。反応温度は810℃で、反応圧力は常圧とし、3rpmの回転速度で連続的に反応させた。

反応の結果、CNT回収タンクに回収された触媒と揮発性分込みで19g/minの粗CNTが得られた。そして、粗CNT中のCNT含有量は3.8g/minであった。

#### 実施例1

本実施例は図2のプロセスで実施した。反応炉は、参考例と同様の内径200φのSiC製の反応管を外部から加熱するもので、反応管を一定速度で回転できる構造のロータリー型の反応管を用いた。原料の炭素源には、参考例と同様にエチルアルコールを用い、7.4NL/minの流量で連続的に投入した。触媒にはモリブデン、コバルト系を用い、平均粒径0.1μm以下の酸化マグネシウムに担持させた後、不活性ガス中で賦括したものを15g/minの速度で投入した。反応温度は805℃で、反応圧力は常圧とし、2rpmの回転速度で連続的に反応させた。出口反応ガスのアルゴンガスの20%分に相当する反応後のガス（未反応のエチルアルコールや分解生成物を含む）をリサイクルし、残りを排ガス処理系に送った。従って、炉内のキャリアガスは新規投入されるアルゴンガスは4NL/minと成るようにアルゴンガスを調節した。

反応の結果、CNT回収タンクに回収された触媒と粗CNTは、19.3g/minであった。そして粗CNT中のCNT含有量は、4.0g/minであっ

た。リサイクルしない場合よりCNT収量が0.2 g/min向上し、しかも、投入されるアルゴン量は20%低減された。

### 実施例 2

5       本実施例は図3に示すプロセスで実施した。本反応の反応炉は、内径200φのSiC製の反応管を外部から加熱するもので、反応管を一定速度で回転できる構造のロータリー型の反応管を用いた。原料の炭素源には参考例と同様にエチルアルコールを用い、7.4 NL/minの流量で連続的に投入した。触媒にはモリブデン、コバルト系を用い、平均粒径0.1 μm以下の酸化マグネシウムに担持させた後、不活性ガス中で賦括したものを15 g/minの速度で投入した。  
10       反応温度は815℃で、反応圧力は常圧とし、1 rpmの回転速度で連続的に反応させた。出口反応ガスのアルゴンガスの50%分に相当する反応後のガスは、冷却器7で冷却し、水を水分分離器で除去した後、反応系へリサイクルした。そして、残りを排ガス処理系に送った。炉内のキャリアガスは新規投入分が3 NL/min、リサイクルされる分が3 NL/minと成る。  
15

      反応の結果、CNT回収タンクに回収された触媒と粗CNTは19.6 g/minであった。そして粗CNT中のCNT含有量は4.2 g/minであった。リサイクルしない場合よりCNT収量が0.4 g/min向上し、しかも、投入されるアルゴン量は50%低減された。

20

### 実施例 3

      本実施例は図4に示すプロセスで実施した。本反応の反応炉は、内径200φのSiC製の反応管を外部から加熱するもので、反応管を一定速度で回転できる構造のロータリー型の反応管を用いた。原料の炭素源には、参考例と同様にエチルアルコールを用い、7.4 NL/minの流量で連続的に投入した。触媒にはモリブデン、コバルト系を用い、平均粒径0.1 μm酸化マグネシウムに担持さ  
25

5      せた後、不活性ガス中で賦括したものを15 g/minの速度で投入した。反応温度は800℃で、反応圧力は常圧とし1 rpmの回転速度で連続的に反応させた。出口反応ガスは冷却器7で全量冷却し、未反応成分や含酸素ハイドロカーボンを回収した後、分離器11で水分を除去した後、反応系へリサイクルした。冷却器7の出口反応後ガスのアルゴンガスの50%分に相当する反応後のガスをリサイクルし、残りを排ガス処理系に送った。炉内のキャリアガスは新規投入分が3 NL/min、リサイクルされる分が3 NL/minと成る。

10      反応の結果、CNT回収タンクに回収された触媒と粗CNTは19.6 g/minであった。そして粗CNT中のCNT含有量は4.7 g/minであった。リサイクルしない場合よりCNT収量が0.7 g/min向上し、しかも、投入されるアルゴン量は50%低減された。

#### 産業上の利用可能性

15      本発明は、微細炭素繊維を高収率で連続的に安定して、低コストで製造することができる方法で、高品質のカーボンナノチューブなどの製造に適している。

## 請 求 の 範 囲

1. 少なくとも1種以上の遷移金属からなる超微粒子を触媒として、少なくとも1種の分子中に周期律表第VIB族元素を含有する有機化合物の化学熱分解法によって微細炭素繊維を製造する方法において、製造プロセスが、少なくとも原料ガス供給部、キャリアガス供給部、反応炉、微細炭素繊維分離回収装置、微細炭素繊維タンク、反応後ガス冷却装置、第2の微細炭素分離回収装置及びガスリサイクル装置からなり、微細炭素繊維分離回収装置、反応後ガス冷却装置を通した反応後ガスから第2の微細炭素繊維分離回収装置で微細炭素繊維を回収後、反応後ガスの一部をガスリサイクル装置によりリサイクルすることを特徴とする微細炭素繊維の製造方法。

2. 少なくとも1種以上の遷移金属からなる超微粒子を触媒として、少なくとも1種の分子中に周期律表第VIB族元素を含有する有機化合物の化学熱分解法によって微細炭素繊維を製造する方法において、製造プロセスが、少なくとも原料ガス供給部、キャリアガス供給部、反応炉、微細炭素繊維分離回収装置、微細炭素繊維タンク、反応後ガス冷却装置、第2の微細炭素分離回収装置、ガスリサイクル装置、第2の反応後ガス冷却装置、凝縮物タンク及び水分分離器からなり、微細炭素繊維分離回収装置、反応後ガス冷却装置を通した反応後ガスから第2の微細炭素繊維分離回収装置で微細炭素繊維を回収後、反応後ガスを第2の反応後ガス冷却装置で冷却し、凝縮物を分離し、反応後ガスをガスリサイクル装置によりリサイクルすると共に、凝縮物から水分分離器により水及び高沸点生成物を分離して未反応原料有機化合物をリサイクルすることを特徴とする微細炭素繊維の製造方法。

3. 請求の範囲2に記載の微細炭素繊維の製造方法において、反応後ガスから第2の微細炭素繊維分離回収装置で微細炭素繊維及を回収後、反応後ガスの一部を第2の反応後ガス冷却装置で冷却する微細炭素繊維の製造方法。

4. 請求の範囲 2 に記載の微細炭素繊維の製造方法において、反応後ガスから第 2 の微細炭素繊維分離回収装置で微細炭素繊維及を回収後、反応後ガスの全量を第 2 の反応後ガス冷却装置で冷却する微細炭素繊維の製造方法。

5. 反応後ガスの 20% 以上をリサイクルする請求の範囲 1 ~ 4 のいずれかに記載の微細炭素繊維の製造方法。

6. 反応後ガスの 50% 以上をリサイクルする請求の範囲 5 に記載の微細炭素繊維の製造方法。

7. 第 2 の微細炭素繊維分離回収装置が、反応後ガスを 40℃ 以上、150℃ 以下に冷却後、フィルタによって分離する機構を含むことを特徴とする請求の範囲 1 ~ 6 のいずれかに記載の微細炭素繊維の製造方法。

8. 水分分離器が、蒸留、吸着又は膜分離の少なくとも 1 つの方法を用いる請求の範囲 2 ~ 7 のいずれかに記載の微細炭素繊維の製造方法。

9. 微細炭素繊維が、繊維径 0.1 nm 以上、1 μm 以下の微細炭素繊維である請求の範囲 1 ~ 8 のいずれかに記載の微細炭素繊維の製造方法。

10. 微細炭素繊維が、少なくとも繊維径 5 nm 以下の軸性キラル構造を持つ単層カーボンナノチューブからなる微細炭素繊維である請求の範囲 1 ~ 9 のいずれかに記載の微細炭素繊維の製造方法。

11. 微細炭素繊維が、少なくとも繊維径 10 nm 以下の軸性キラル構造を持つ多層カーボンナノチューブからなる微細炭素繊維である請求の範囲 1 ~ 9 のいずれかに記載の微細炭素繊維の製造方法。



図 1

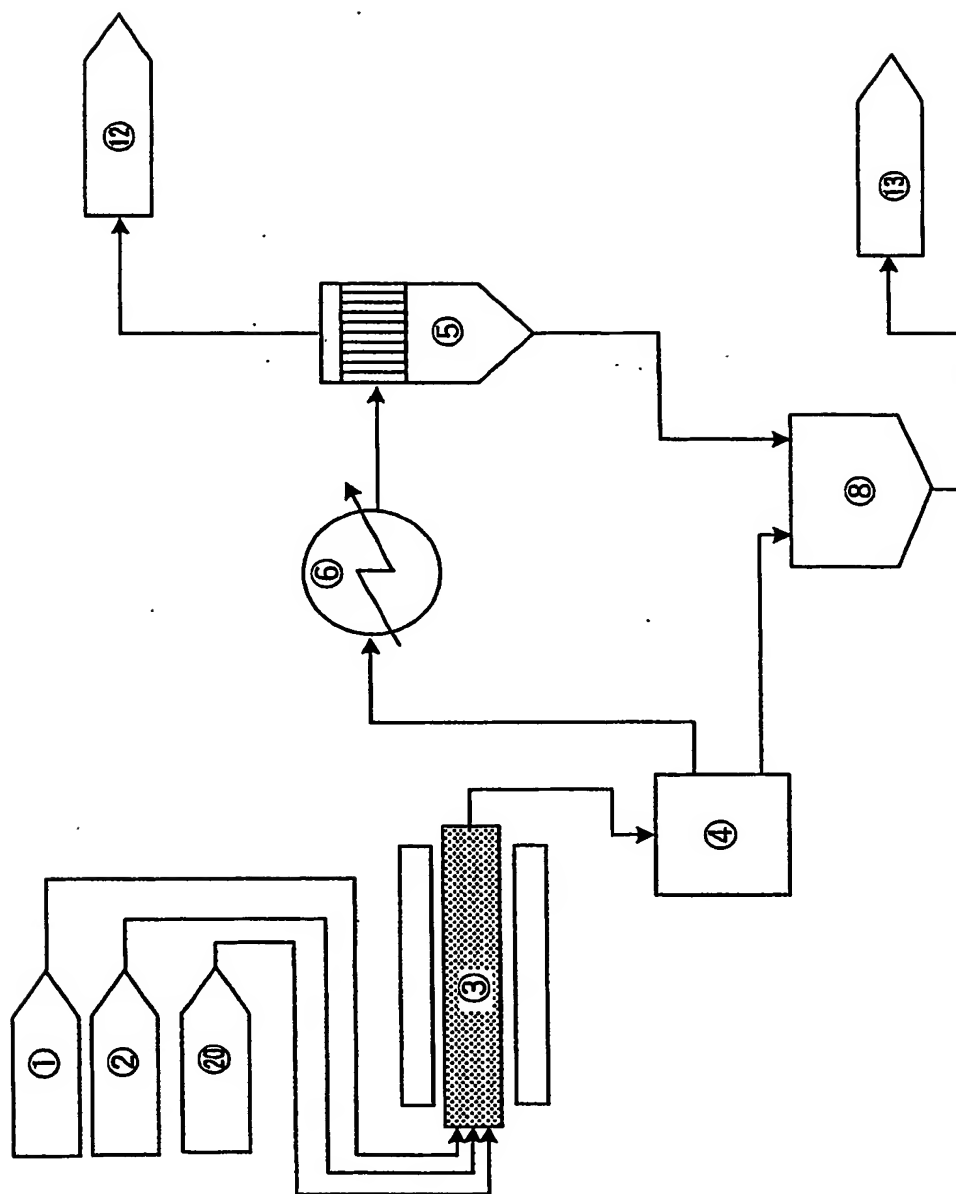


図 2

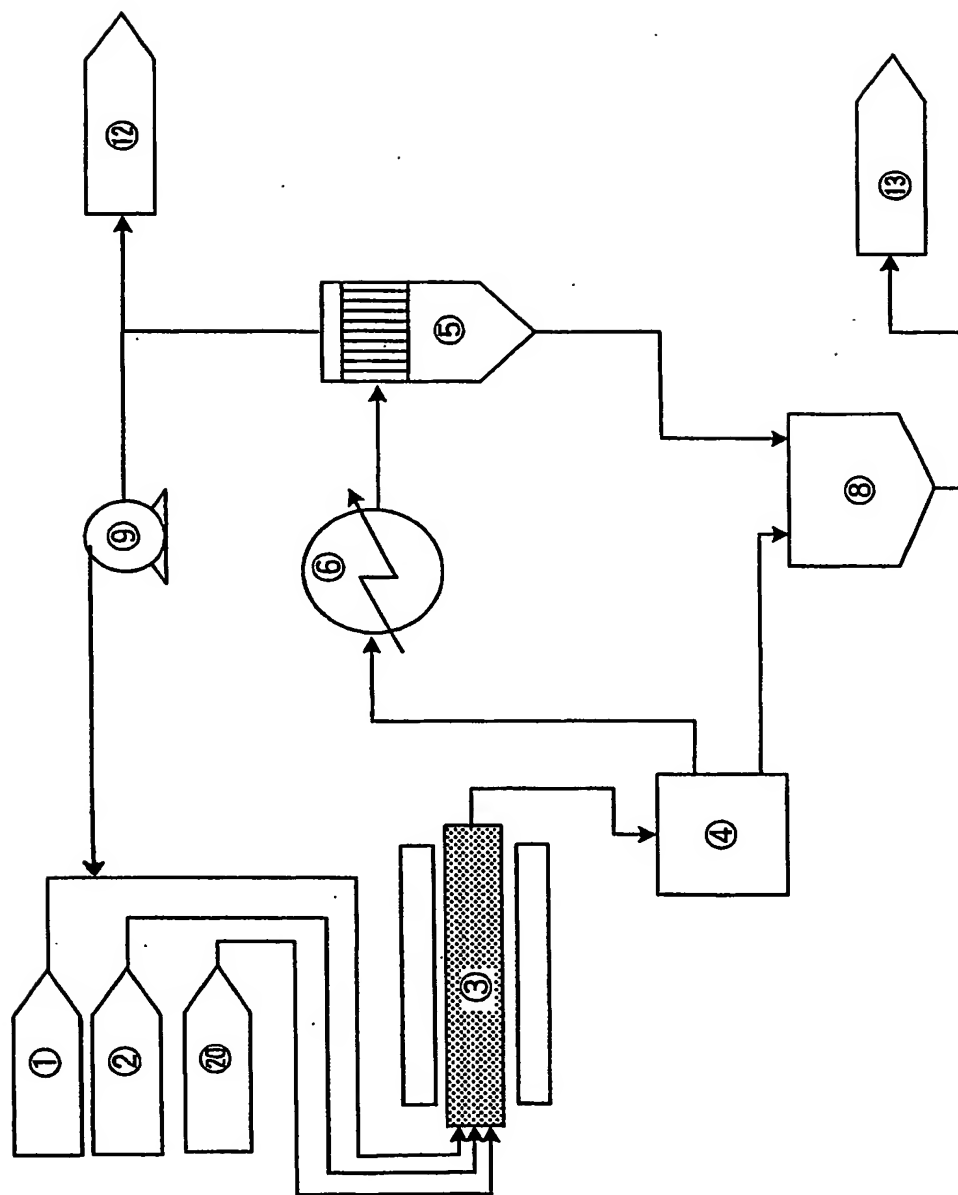


図 3

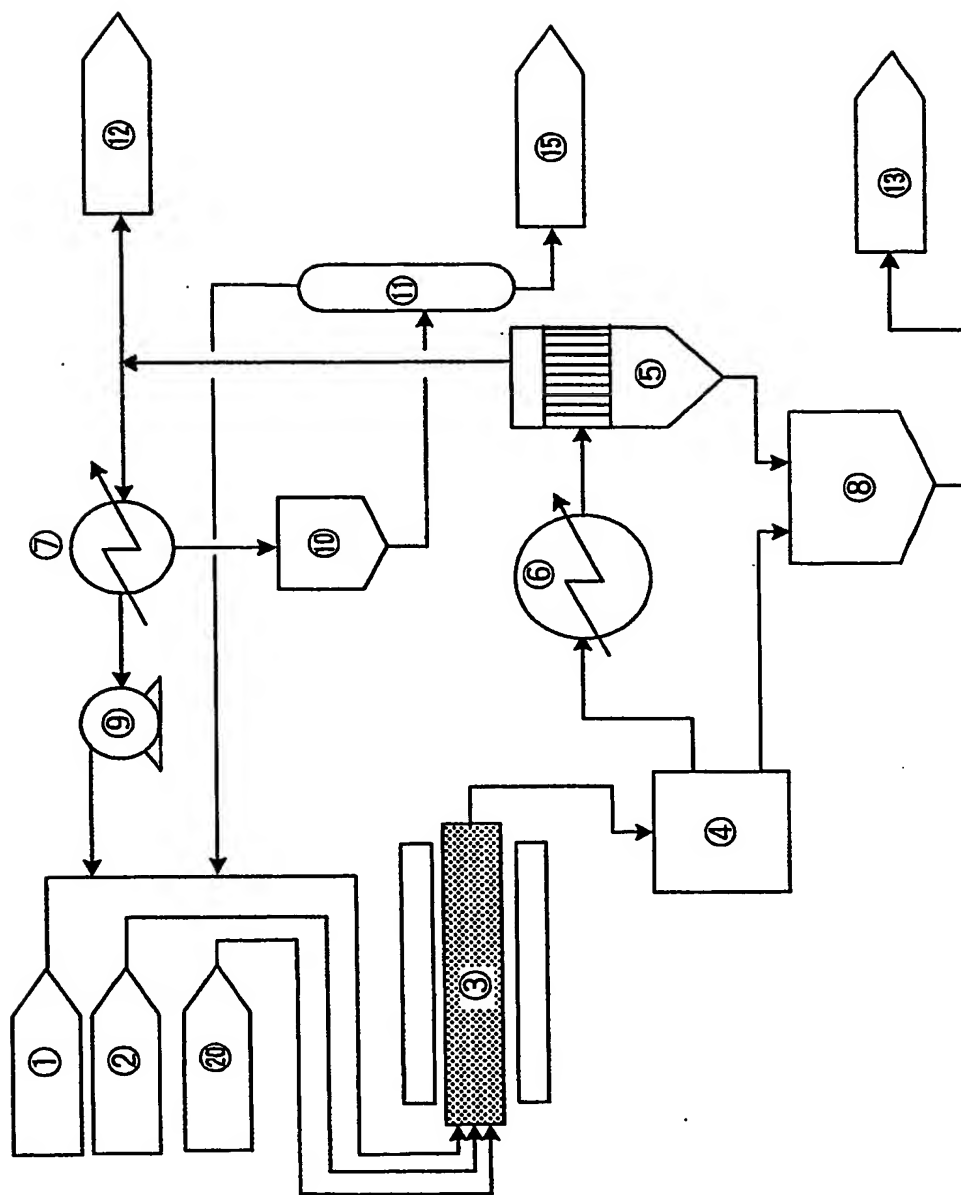


図 4

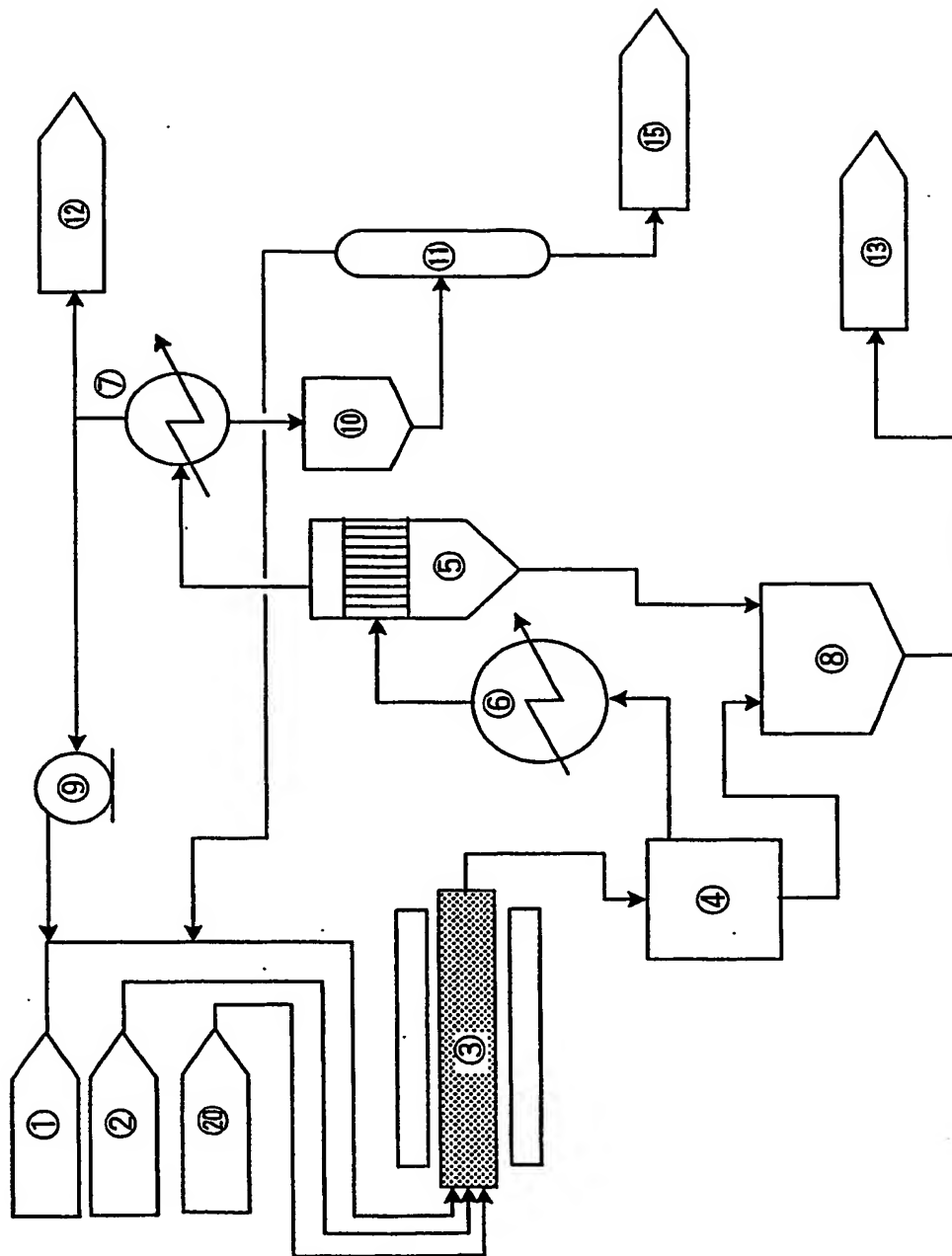
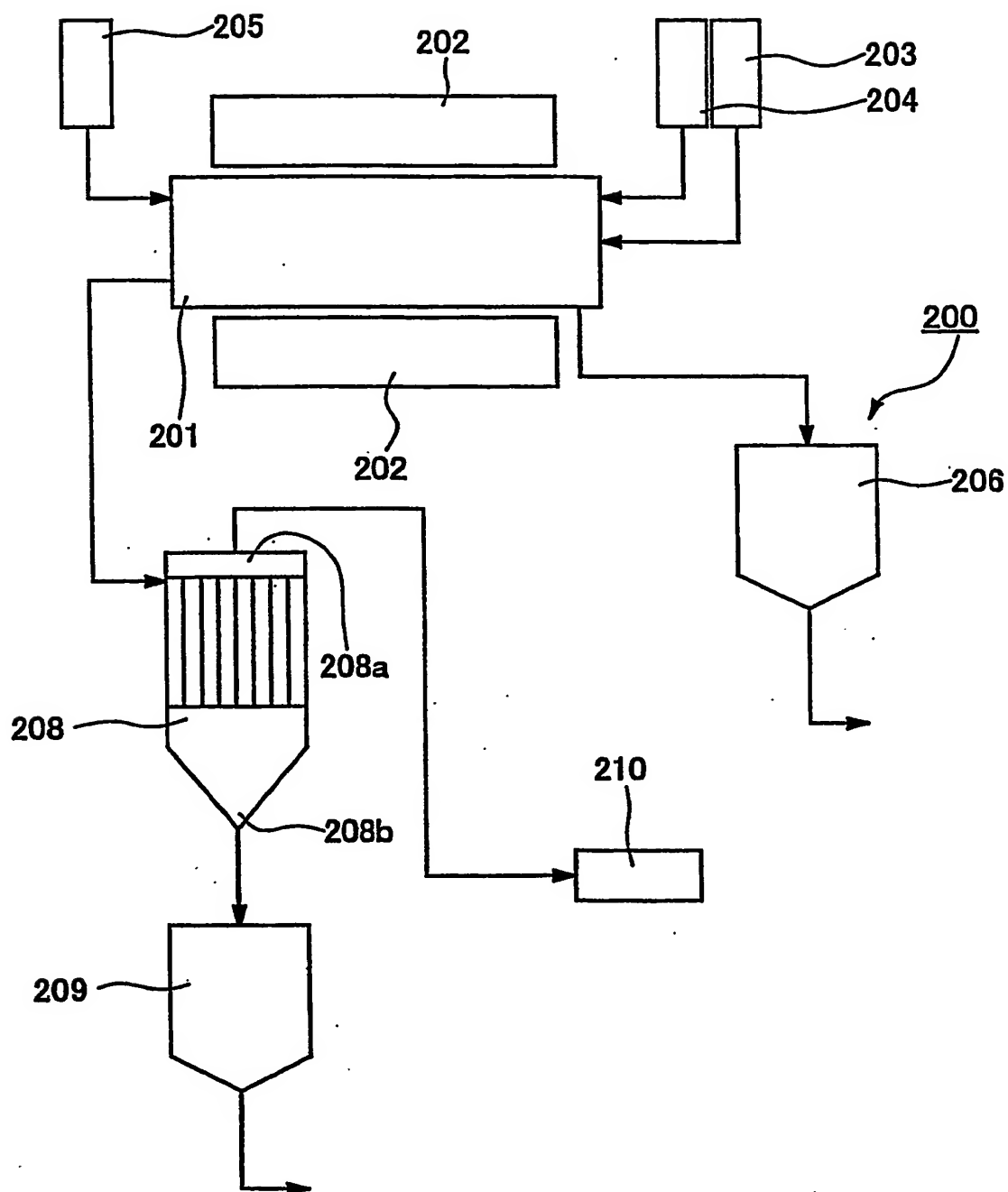


図 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09027

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/133, C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/127-133, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
A	<p>WO 87/7559 A1 (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC.), 17 December, 1987 (17.12.87), Page 7, line 28 to page 8, line 6; page 40, example 40</p> <table><tr><td>&amp; AU 8777032 A</td><td>&amp; AU 9066660 A</td></tr><tr><td>&amp; AU 637429 B</td><td>&amp; BR 8707338 A</td></tr><tr><td>&amp; CA 1321863 C</td><td>&amp; DE 3751885 G</td></tr><tr><td>&amp; DK 8800542 A</td><td>&amp; EP 270666 A</td></tr><tr><td>&amp; EP 270666 B</td><td>&amp; FI 8800546 A</td></tr><tr><td>&amp; IL 82787 A</td><td>&amp; JP 1-1131251 A</td></tr><tr><td>&amp; JP 8-199431 A</td><td>&amp; JP 8-246249 A</td></tr><tr><td>&amp; JP 8-246308 A</td><td>&amp; JP 3-77288 A</td></tr><tr><td>&amp; JP 2788213 B</td><td>&amp; JP 2860276 B</td></tr><tr><td>&amp; JP 63-503555 A</td><td>&amp; KR 9004784 B</td></tr><tr><td>&amp; US 5165909 A</td><td>&amp; US 5171560 A</td></tr><tr><td>&amp; US 5578543 A</td><td>&amp; US 5589152 A</td></tr></table>	& AU 8777032 A	& AU 9066660 A	& AU 637429 B	& BR 8707338 A	& CA 1321863 C	& DE 3751885 G	& DK 8800542 A	& EP 270666 A	& EP 270666 B	& FI 8800546 A	& IL 82787 A	& JP 1-1131251 A	& JP 8-199431 A	& JP 8-246249 A	& JP 8-246308 A	& JP 3-77288 A	& JP 2788213 B	& JP 2860276 B	& JP 63-503555 A	& KR 9004784 B	& US 5165909 A	& US 5171560 A	& US 5578543 A	& US 5589152 A	1-11
& AU 8777032 A	& AU 9066660 A																									
& AU 637429 B	& BR 8707338 A																									
& CA 1321863 C	& DE 3751885 G																									
& DK 8800542 A	& EP 270666 A																									
& EP 270666 B	& FI 8800546 A																									
& IL 82787 A	& JP 1-1131251 A																									
& JP 8-199431 A	& JP 8-246249 A																									
& JP 8-246308 A	& JP 3-77288 A																									
& JP 2788213 B	& JP 2860276 B																									
& JP 63-503555 A	& KR 9004784 B																									
& US 5165909 A	& US 5171560 A																									
& US 5578543 A	& US 5589152 A																									

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 October, 2003 (16.10.03)

Date of mailing of the international search report  
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/133 C01B31/02

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/127-133 C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 87/7559 A1 (HYPERION CATALYSIS INTETNATIONA L, INC.), 1987. 12. 17, 第7頁第28行-第8頁第6行, 第40頁Example 40 &AU 8777032 A &AU 9066660 A &AU 637429 B &BR 8707338 A &CA 1321863 C &DE 3751885 G &DK 8800542 A &EP 270666 A &EP 270666 B &FI 8800546 A &IL 82787 A &JP 1-1131251 A &JP 8-199431 A &JP 8-246249 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 澤村 茂実



4S 9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474



C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&JP 8-246308 A    &JP 3-77288 A &JP 2788213 B    &JP 2860276 B &JP 2862227 B    &JP 8-26264 B &JP 63-503555 A    &KR 9004784 B &US 5165909 A    &US 5171560 A &US 5578543 A    &US 5589152 A &US 5650370 A    &US 6235674 B1 &ZA 8704090 A	
A	JP 2001-19413 A (株式会社荏原製作所), 2001.01.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	US 2001/0051127 A1 (SHOWA DENKO K.K.), 2001.12.13, ABSTRACT &JP 2002-69757 A	1-11
A	JP 2002-121673 A (株式会社アルバック), 2002.04.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 1-207418 A (日本鋼管株式会社), 1989.0 8.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11